

Helsinki 17.11.2004

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Valtion teknillinen tutkimuskeskus  
Espoo

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20040741

Tekemispäivä  
Filing date

31.05.2004

Etuoikeushak. no  
Priority from appl.

FI 20035173

Tekemispäivä  
Filing date

02.10.2003

Kansainvälinen luokka  
International class

D21H

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Pigmentti ja täyteaine sekä menetelmä näiden valmistamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

  
Pirjo Kaila  
Tutkimussihteeri

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

## Pigmentti ja täyteaine sekä menetelmä näiden valmistamiseksi

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää tarkkelyspohjaisen pigmentin tai täyteaineen valmistamiseksi.

5

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 22 ja vastaavasti patenttivaatimuksen 25 johdannon mukaisia pigmenttejä tai täyteaineita.

- 10 Nykyisin käytössä olevat painopaperilaadut ja pinnoitetut kartongit sisältävät huomattavia määriä epäorgaanisia mineraaleja joko täyteaineena tai päällystyspigmenttinä. Nämä aiheuttavat ongelmia kuidun kierrätyksessä, paperin poltossa sekä kompostoinnissa. Lisäksi mineraalit lisäävät huomattavasti paperituotteen painoa, millä on suuri merkitys esim. painettavien pakkausmateriaalien tuotannossa.
- 15 Tunnetaan myös synteettisiä orgaanisia pigmenttejä. Näillä on yleensä hyvät optiset ominaisuudet, jotka perustuvat niiden kykyyn sirottaa näkyvää valoa. Tämä perustuu joko partikkelien pieneen kokoon (edullisesti  $\frac{1}{2}$  näkyvän valon aallonpituudesta) tai siihen, että partikkelit on prosessiteknisesti valmistettu ontoiksi. Yleisesti voidaan määritellä, että partikkelit, joiden koko on pienempi kuin 1000 nm soveltuvat päällystyspigmentiksi ja
- 20 partikkelit joiden koko on välillä 1000 – 5000 nm soveltuvat täyteaineiksi. Partikkelikoon ohella pigmentin optiset ominaisuudet riippuvat partikkelien muodosta. Aalto-optisesti partikkelit, joiden muoto on ideaalinen pallo, sirottavat valoa tehokkaimmin ja tuottavat siten päällystetylle paperille korkean vaaleuden ja opasiteetin. Tunnettujen synteettisten pigmenttien varjopuolena on kuitenkin se, etteivät ne yksinään sovellu paperin
- 25 päällystyspigmentiksi vaan tavallisesti niitä käytetään seostettuina mineraalipigmentteihin.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on saada aikaan kevyt, biohajoava orgaaninen pigmentti ja täyteaine, joita voidaan käyttää esimerkiksi painattavan valkoisen paperituotteen valmistamiseen.

30

Patenttikirjallisuudesta on tunnettua pienikokoisten tarkkelysyyvästen käyttö joko sellaisenaan tai kemiallisesti muunneltuina paperin täyteaineena tai pinnoitteena. Niiden optisia ominaisuuksia on pyritty parantamaan tuottamalla niihin onkaloita. Tarkkelyksen käyttöä päällystyspigmenttinä on kuitenkin rajoittanut se, että pienimmätkin luonnosta

saatavat tärkkelysjyvässet ovat kooltaan suurempia kuin 1 mikroni, jolloin niitä ei voida käyttää sileiden painopaperilaatujen päällystyspigmentteinä.

Tärkkelyspartikkelien valmistusta on kuvattu seuraavissa patenttijulkaisuissa:

5

US-patentissa 6.582.509 on esitetty menetelmä, jossa orgaaninen pigmentti valmistetaan turvottamalla tärkkelysjyväsiä niiden tilavuuden (2-4 kertainen alkuperäiseen verrattuna) ja plastisuuden lisäämiseksi, kuitenkin niin, ettei jyväs rakenne häviä. Turvotus tapahtuu vedessä gelatinoitumislämpötilan alapuolella. Jyvästen tilavuutta ja muotostabiilisuutta

10

lisätään ristosilloittamalla. Niiden pinta voidaan myös hydrofoboida. Jyvästen sisälle muodostetaan kaasukuplia tai onteloita, joilla on valo siirtävä ominaisuus. Kuplat muodostetaan vettä tai liuotinta höyrystämällä tai imeytettyä kaasua vapauttamalla, tai syrjäyttämällä imeytettyä vettä liuottimien avulla. Onteloiden dimensiot turvotetuissa stabiloiduissa jyväsissä ovat 0,1 – 5 µm.

15

Tunnetuilla pigmenteillä on tärkkelyksen jyväsmuoto, mikä ei anna hyvää valonsirontakykyä tuotteille.

20

EP-hakemusjulkaisussa 1254939 on kuvattu menetelmä biopolymeeripohjaisten nanopartikkelien valmistamiseksi ekstrudoimalla plastisoitu biopolymeeri, kuten tärkkelys, poikkisidostavan kemikaalin läsnä ollessa. Liima valmistetaan reaktiivisella ekstruusiolla tärkkelyksestä, glyserolista ja glyoksaalista veden läsnäollessa ja tuotteeksi saadaan dispersio vedessä. Nanopartikkelien koot ovat < 1000 nm (50 – 250) ja edullisesti tärkkelyksellä on korkea amylopektiinipitoisuus. Lateksia käytetään aaltopahvin valmistuksessa liimana.

25

Biopolymeerien nanopartikkeleita on esitetty hakemusjulkaisussa WO 00/69916. Näiden nanopartikkelien keskimääräinen partikkelikoko on < 400 nm. Biopolymeerinä on tärkkelys, tärkkelysjohdannainen tai polymeeriseos, jossa on vähintään 50 % tärkkelystä.

30 Poikkisidostus tapahtuu dialdehydeillä tai polyaldehydeillä, kuten glyoksaalilla. Mukana on plastisaattori, kuten glyseroli, prosessoinnin aikana. Dispersio valmistettiin granulaatista esimerkkien mukaan jauhamalla se ja seulomalla 150 µm:ä suuremmat partikkelit pois ja sekoittamalla jauhe veteen. Viskoosin geelivaiheen jälkeen muodostui homogeeninen, läpinäkyvä vaaleanruskea dispersio. Tunnetun tekniikan epäkohtana on se,

että dispersio muodostaa kuivuessaan läpinäkyvän kalvon. Tunnetut nanopartikkelit eivät siten sovellu paperin tai kartongin päällystyspigmentiksi tai täyteaineiksi, eikä tällaista käyttöä mainitakaan viitejulkaisussa.

- 5 US-patenttijulkaisussa 6.562.459 kuvataan sellaisten pyöreiden mikropartikkelien valmistus, jotka koostuvat kokonaan tai osaksi ainakin yhdestä veteen liuenemattomasta polysakkaridista. Polysakkaridi on liuotettu orgaaniseen liuottimeen ja saostettu, mahdollisesti jäädytetty ja mikropartikkelit on erotettu. Näitä mikropartikkeleita on käytetty täyteaineina polymeereissä, aineiden erotuksessa ja diagnostiikkatesteissä.
- 10 Mitään mainintaa pigmenttikäytöstä tai paperisovelluksista ei ole. Valmistuksessa on käytetty amyloosirikastettua tärkkelystä tai lineaarista poly(1,4-alfa-D-glukaanina). Suoraketjuiseen polyglukaaniin on seostettu mm. glykogeeniä ja amylopektiiniä. Tunnetussa ratkaisussa on hyödynnetty amyloosin/amyloosirikkaan tärkkelyksen liuenemattomuutta veteen, jolloin on jouduttu rajoittumaan suoraketjuiseen tärkkelykseen.
- 15 Käytetty liuotin, dimetyylisulfoksiidi, on myrkyllinen kemikaali ja korkealla kiehuvana aineena vaikea poistaa tuotteesta, mikä rajoittaa tuotteen käyttökelpoisuutta.

- FI-patenttijulkaisussa 98943 on esitetty menetelmä paperin tai kartongin ominaisuuksien parantamiseksi, ja etenkin ratkaisun kohteena on menetelmä, jossa paperin tai kartongin
- 20 pinta käsitellään ainesosalla, joka sisältää sideaine ja pigmenttiosan. Osa pigmentistä muodostuu polymeroituvien monomeerien ja modifioidun tärkkelyksen vesifaasi-polymerointituotteesta. Menetelmässä polymeroidaan vinyyliisiä monomeerejä tärkkelyksen läsnäollessa. Reaktiossa monomeeriset yhdisteet oksastuvat tärkkelykseen ja tuotetta on käytetty osittain korvaamaan mineraalisia pigmenttejä päällystyspastassa

- 25 Oksastusprosessi on monimutkainen ja saatava pigmentti on luonnontuotteen ja synteettisen polymeerin seos, mikä rajoittaa pigmentin kierrätettävyyttä ja biohajoamista.

- Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnetun tekniikan epäkohtia ja saada
- 30 aikaan aivan uudenlainen pigmentti- ja täyteainetuote, joka perustuu tärkkelykseen.

Esillä oleva keksintö perustuu siihen ajatukseen, että tärkkelyspohjaisia pigmenttejä ja täyteaineita voidaan valmistaa kaksivaiheisella menetelmällä, jossa ensin liuotetaan tärkkelyspohjainen materiaali orgaaniseen liuottimeen tai orgaanisen liuottimen ja ei-

liuottimen, esim. veden, muodostamaan homogeeniseen seokseen, josta tärkkelys-komponentti saostetaan laimentamalla liuosta ei-liuottimella.

- Yllättäen on todettu, että tärkkelysesteristä voidaan edellä esitetyllä tavalla voidaan  
 5 valmistaa lähes ideaalisen pallon muotoisia partikkeleita, joiden yhtenä tunnusomaisena ominaisuutena on koko, joka voi vaihdella laajoissa rajoissa, tyypillisesti alueella 90 nm – 1000 nm. Partikkelikokojakauma voi kuitenkin olla hyvin kapea. Huomioimalla tärkkelys-esterin taitekerroin (refraktiaindeksi) voidaan teoreettisesti laskea, että pallomaiset tärkkelys-esteripartikkelit ovat partikkelikokoalueella 100-300 nm optisilta ominaisuuksiltaan  
 10 parempia kuin esimerkiksi yleisesti käytetty PCC pigmentti.

- Tärkkelysesterit, kuten tärkkelysasetaatti, voidaan keksinnön mukaan myös saostaa orgaanisista liuottimista tai vedestä siten, että muodostuu kevyttä nanohuokoista materiaalia. Nanohuukoisella materiaalilla tarkoitetaan tässä sitä, että materiaalin valoa  
 15 sirottava ominaisuus syntyy sen sisältämistä alle 500 nm:n kokoisesta hienorakenteesta. Nanohuokoisen tärkkelyksen primääripartikkelikoko, mikrokappalekoko, voi vaihdella laajoissa rajoissa 1 – 100 mikroniin. Sitäkin voidaan haluttaessa käyttää päällystys-pigmenttinä tai täyteaineena.
- 20 Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

- Keksinnön mukaisille pigmentti- ja täyteainetuotteille on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimusten 22 ja vastaavasti 25 tunnusmerkkiosissa.

- 25 Keksinnöllä saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä esillä olevaa, kevyttä, biohajoavaa orgaanista pigmenttiä ja täyteainetta voidaan käyttää esimerkiksi painettavan valkoisen paperituotteen valmistamiseen. Vaikka tärkkelysesterit ovat veteen liukenemattomia, kun esteröivien ryhmien substituutioaste on 0,5-3, ne ovat kuitenkin luonteeltaan polaarisia ja  
 30 voivat siten sitoutua pintoihin vahvoilla vetysidoksilla. Näin ollen paperin lujuus ei huonone täyteaineen määrän kasvaessa, kuten on tavallista käytettäessä epäorgaanisia pigmenttejä. Nanohuukoiset tärkkelys-esteripartikkelit tarjoavat täyteaineen retentiotä ajatellen mielenkiintoisen edun mineraalipigmentteihin ja synteettisiin pigmentteihin verrattuna. Huokoisten partikkelien kokoa voidaan periaatteessa kasvattaa aiheuttamatta

ongelmia paperin pinnan tasoitustekniikoille.

Puhitfaat tärkkelysesterit ovat väriltään valkoisia korkean happipitoisuuden omaavia biohajoavia polymeerejä, joiden lasisiirtymäpiste on +159...+162 °C. Tämän vuoksi ne on mahdollista jauhaa epäorgaanisten mineraalien tavoin haluttuun partikkelikokoon. Yllätykseksemme havaitsimme, ettei tärkkelyslähtöainetta ole välttämätöntä valkaista erillisellä prosessilla. Korkealaatuisen tärkkelysasettaati pigmentin ISO-vaaleus on tablettiksi puristettuna yli 94, jolloin se on vertailukelpoinen useimpiin kaupallisiin pigmentteihin verrattuna. Keksinnön mukaiselle pigmentille on ominaista, että tärkkelyspigmentin jo pienillä, alle 5 g/m<sup>2</sup>:n, annostuksilla saavutetaan merkittävä parannus paperituotteen vaaleuteen ja opasiteettiin.

Tärkkelysesteri dispergoituu liuoksesta ilman apuaineita veteen ja muodostaa reaktori-tekniikan mukaan pallopartikkeleita tai nanohuukoisia mikrokappaleita. Esillä olevan keksinnön mukaisesti halutut ominaisuudet tärkkelyspolymeerille saavutetaan säätämällä tärkkelysesterin moolimassaa. Tärkkelyslähtöaineen valmistusprosessi mahdollistaa esim. partikkeliön pintaominaisuuksien vaikuttavien ionisten ryhmien liittämisen glukoosipolymeeriin. Nanohuukoisten mikrokappaleiden primääripartikkelikoko voidaan asettaa halutulle tasolle tuomalla suspensioon mekaanista energiaa tai ultraäänienergiaa.

Erona yllä mainittuihin viitejulkaisuihin, esillä olevan tuotteen valmistukseen ei tarvita plastisointiaineita. Lähtöaineena voidaan käyttää erilaisia tärkkelyksiä; menetelmässä ei tarvitse rajoittua esim. suoraketjuiseen tärkkelykseen, kuten tekniikan tasossa. Koko tärkkelys voidaan esteröidä ja käyttää pigmenttien valmistukseen. Tällöin saadaan myös haluttu esteröintiaste ja korkeatkin substituuioasteet ovat mahdollisia. Keksinnössä voidaan käyttää liuottimia, jotka alhaisen kiehumispisteensä ansiosta (yleensä alle 100 °C) ovat helposti poistettavissa pigmentistä.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen kuvauksen ja sovellutusesimerkkien avulla.

Kuviossa 1 on esitetty elektronimikroskooppikuva (SEM-kuva) esimerkin 1 mukaisesti valmistetulla pigmentillä päällystetystä kartongista,

- Kuviossa 2 on vastaavasti esitetty SEM-kuva esimerkin 2 mukaan valmistetusta pigmentistä kartongin pinnalta kuvattuna,
- Kuvio 3 on SEM-kuva kuumasprossilla valmistetusta tuotteesta,
- Kuviossa 4 on esitetty pilot-mitassa asetoni-etanoliprosessilla valmistetun pigmentin
- 5 partikkelikokajakauma,
- Kuviossa 5 on esitetty esimerkin 6 mukaisen pigmentin partikkelikokajakauma (kolme rinnakkaismäärittystä),
- Kuviossa 6 on esitetty esimerkin 6 mukaisen pigmentin SEM-kuva kartongin pinnalta määritettynä – huomautettakoon, että kaikkein pienimmät partikkelit ovat lateksi-
- 10 partikkeleita, joita käytettiin sideaineena päällystyksessä,
- Kuvio 7 on SEM-kuva vesisaostus-menetelmällä valmistetusta korallimaisesta pigmentistä,
- Kuvio 8 on SEM-kuva liuotinsaostuksella valmistetusta korallimaisesta pigmentistä,
- Kuviossa 9 on esitetty partikkelikokomääritykset eri lisäysnopeuksilla valmistetuista
- 15 pigmentistä, jolloin Koe 1 = AT2-105-1, Koe 2 = AT2-105-2, Koe 3 = AT2-105-3
- Kuviossa 10 on esitetty esimerkin 10 mukaisten pigmenttien partikkelikokajakaumat, jolloin Kokeen 1 pigmentit on esitetty ylemmässä kuvassa ja Kokeen 2 alemmassa,
- Kuviossa 11 on esitetty sekoitusnopeuden vaikutus täyteainepigmentin partikkelikokajakaumaan (esimerkki 11),
- 20 Kuviossa 12 on annettu esimerkissä 12 valmistettujen pigmenttien partikkelikokajakaumat eri lähtöainekonsentraatioilla,
- Kuviossa 13 esitetään pigmenttien vaaleusarvoja päällysteistä mitattuna, jolloin referenssipigmenttinä käytetään PCC:tä
- Kuviossa 14 esitetään vastaavasti pigmenttien opasiteettiarvoja päällystetyistä papereista
- 25 mitattuna, jolloin referenssipigmenttinä käytetään PCC:tä ja
- Kuviossa 15a ja 15b on esitetty pintaliimaustekniikalla pigmentoitujen paperien ominaisuuksia päällystyspinnan applikointimäärän funktiona.

- Esillä olevassa keksinnössä saadaan aikaan uudenlaisia tarkkelyspohjaisia pigmenttejä ja
- 30 täyteaineita, jotka sopivat käytettäväksi etenkin paperi- ja kartonkituotteissa. Niitä voidaan kuitenkin käyttää muuallakin, kuten maaleissa, muoveissa ja kumeissa, tavanomaisten mineraalisten ja vastaavasti polymeeristen pigmenttien ja täyteaineiden korvaamiseen. Tuotteet sopivat myös pesuaineisiin ja kosmetiikkatuotteisiin.

Pigmentit ja täyteaineet valmistetaan liuottamalla tärkkelyspohjainen komponentti liuottimeen, josta se saostetaan saattamalla liuos kosketuksiin saostusaineen, eli seuraavassa myös "ei-liuottimen" kanssa. Liuotin poistetaan, esim. haihduttamalla, saostusvaiheesta saatavasta dispersiosta, ja sakka erotetaan saostusaineesta ja otetaan  
5 talteen.

Keksinnössä lähtöaineena käytettävä tärkkelyspohjainen komponentti on "funktionaalinen" tärkkelysjohdannainen. Tällä tarkoitetaan tärkkelyksestä kemiallisella reaktiolla saatavaa tuotetta, jonka anhydroglukoosiyksiköistä ainakin osassa on hydroksyyli-funktioita  
10 modifioivia ryhmiä. Tyypillisesti tärkkelysjohdannainen on natiivista tärkkelyksestä, hydrolysoidusta tärkkelyksestä, hapetetusta tärkkelyksestä, silloitetusta tärkkelyksestä tai gelatinoidusta tärkkelyksestä valmistettu tärkkelysesteri.

Tärkkelys puolestaan voi pohjautua mihin tahansa luonnon tärkkelykseen, jonka amy-  
15 loositoisuus on 0 – 100 % ja amylopektiinipitoisuus 100 – 0 %. Niinpä tärkkelys voi olla peräisin ohrasta, perunasta, vehnästä, kaurasta, herneestä, maissista, tapiokasta, sagosta, riisistä tai sentapaisesta mukula- tai viljakasvista.

Sopivaksi on todettu käyttää tärkkelyspohjaista komponenttia, joka on peräisin tärkke-  
20 lyksen ja yhden tai useamman alifaattisen  $C_{2-24}$ -karboksyylihapon muodostamasta esteristä. Tällaisen esterin karboksyylihappokomponentti voi tällöin olla johdettu alemmasta alkaanihaposta, kuten etikkahaposta, propionihaposta tai voihaposta tai näiden seoksesta. Yhden edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on esteröity tärkkelys, edullisimmin tärkkelysasetaatti, jonka substituutioaste on 0,5 – 3, edullisesti 1,5 – 3 ja  
25 sopivimmin 2 – 3. Tärkkelysesterin substituutioaste valitaan siten, että tuote on olennaisesti liukenematon menetelmässä käytettävään saostusaineeseen.

Edellyttäen, että tärkkelysesterin lasisiirtymäpiste on riittävän korkea halutun käyttö-  
kohteen kannalta, karboksyylihappokomponentti voi periaatteessa kuitenkin myös olla  
30 peräisin luonnossa esiintyvistä tyydytetyistä tai tyydyttämättömästä rasvahaposta. Näistä voidaan esimerkkeinä mainita palmitiinihappo, steariinihappo, öljyhappo, linolihappo ja näiden seokset. Esteri voi myös koostua sekä pitkä- että lyhytketjuisista karboksyyli-happokomponenteista. Esimerkkinä mainittakoon asetaatin ja stearaatin sekaesteri. Esterin muodostamiseen voidaan tunnetusti tavalla happojen ohella myös käyttää vastaavia



happoanhydridejä sekä happoklorideja ja muita vastaavia reaktiivisia happojohdannaisia.

- Tärbkelyksen rasvahappoesterien valmistus tapahtuu esim. kuten on esitetty alan julkaisuissa Wolff, I.A., Olds, D.W. ja Hilbert, G.E., The acylation of Corn Starch, Amylose and Amylopectin, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1952) 346-349 tai Gros, A.T. ja Feuge, R.O., Properties of Fatty Acid Esters of Amylose, J. Amer. Oil Chemists' Soc 39 (1962) 19 - 24.

- Alemmat esterijohdannaiset, kuten tärkkelysasetaatti, voidaan valmistaa saattamalla tärkkelys reagoimaan esteriryhmää vastaavan happoanhydridin, esim. asetanhydridin, kanssa katalyytin läsnä ollessa. Katalyyttinä käytetään esim. 50 % natriumhydroksidia. Muutkin tunnetut, alan kirjallisuudessa esitetyt asetaattien valmistusmenetelmät soveltuvat tärkkelysasetaatin valmistamiseen. Vaihtelemalla etikkahappoanhydridin määrää, katalyyttinä käytetyn emäksen määrää ja reaktioaikaa, voidaan valmistaa eri substituutioasteen omaavia tärkkelysasetaatteja. Esimerkkinä sopivasta valmistusprosessista mainittakoon FI-patentissa 107386 mainittu menetelmä, jossa esteröinti suoritetaan paineen alaisena.

Tärbkelysesterin ominaisuuksia voidaan edullisesti modifioida muodostamalla niistä transglykosylaatiotuotteita.

- Toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on hydroksialkyloidun tärkkelyksen esteri. Tällöin erityisen edullisia ovat hydroksipropyylitärkkelysesterit, joiden molaarinen substituutioaste on enintään 2, edullisesti enintään 1 ja erityisen edullisesti 0,1 - 0,8, ja substituutioaste on vähintään 1, sopivimmin ainakin 2, edullisesti 2,5 - 3.
- Keksinnössä valitaan mieluummin sellainen tärkkelyspolymeeri, joka ei liukene veteen ja jonka lasisiirtymälämpötila on vähintään + 60 °C ja edullisesti 150 - 170 °C tai korkeampi, yleensä kuitenkin alle 350 °C tai joka ei hajoa näissä lämpötiloissa. Yksi lasipisteen ja vastaavasti lämpötilankeston valinnan lähtökriteeri on se, ettei tuotteen lasisiirtymälämpötilaa (tai hajoamislämpötilaa) ylitetä - kuin korkeintaan hetkellisesti - pigmentin tai täyteaineen valmistus- ja käyttölämpötilassa ja lopputuotteen valmistusprosessin aikana siten, etteivät pigmentti tai täyteaine menetä edullisia, valoa sirottavia optisia ominaisuuksiaan.

- Polymeeriketju sisältää vähintään 10 glukoosiyksikköä ja vähintään 1:n asetyyliryhmän per glukoosiyksikkö. Erään edullisen toteutusmuodon mukaisesti polymeeriketjussa on 100 – 150 glukoosiyksikköä ja 2 – 3 asetyyliryhmää per glukoosiyksikkö. Yhden sovelluksen mukaan tarkkelyksen perusrunkoa on hajotettu siten, että sen erottuminen liuoksesta
- 5 pallomaisiksi partikkeleiksi tapahtuu spontaanisti. Tarkkelyspolymeerin molekyyli-painojakauma voi olla laaja. Erään edullisen sovellutusmuodon mukaisesti tarkkelys-polymeerien polydispersiteetti-indeksi on 1,5 – 2,0.

- Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa tarkkelyspolymeeri liuotetaan
- 10 liuottimeen, etenkin yhteen tai useampaan orgaaniseen liuottimeen tai näiden ja veden muodostamaan seokseen, jolloin saadaan liuos, jonka väkevyys tarkkelyspolymeerin suhteen on ainakin 1 paino-%, edullisesti korkeintaan noin 40 paino-% ja tyypillisesti noin 10 – 30 paino-%.

- 15 Edullisesti tarkkelyspolymeeri liuotetaan täydellisesti valittuun liuottimeen, mutta keksintöön sisältyy myös sellainen sovellus, jossa osa lähtöaineesta (tarkkelysjohtamaisesta) liuotetaan liuottimeen ja osa jätetään liuenemattomaan muotoon. Tällöin liuotusvaihetta seuraavassa saostusvaiheessa (ks. alla) saostetaan liuenut osa liuenemattoman osan sekaan, jolloin saadaan yhdistelmätuote, joka sisältää sekä
- 20 alkuperäisen jyväsarakenteen omaavaa ainesta että saostunutta ainesta, joka käsittää joko pallomaisia partikkeleita tai mikrohuukoista materiaalia. Liuenemattoman ja liuenneen lähtöaineen suhteelliset osuudet (paino-osina) voivat olla noin 10:90...90:10, edullisesti noin 20:80...80:20, sopivimmin noin 30:70...70:30.

- 25 Edullisen sovellutusmuodon mukaan liuoksen (tai liuososuuden) viskositeetti on lähellä veden viskositeettia tai korkeintaan 1,5 – 5, tyypillisesti korkeintaan 4 – 5 kertaa korkeampi.

- Edellä mainittujen liukoisuus- ja viskositeettikriteerien täyttäminen on helpointa saavuttaa
- 30 pilkkomalla tarkkelystä jollakin tekniikalla, kuten hapettamalla, hydrolysoimalla entsyymillä tai hapolla, tai muokkaamalla sitä transglykosylaatiolla, eetteröinnillä tai ultraäänellä.

Edullisen sovellutusmuodon, jossa kaikki lähtöaine halutaan liuottaa, keksinnön mukaan

tärbkelykselle käytetään täydellisesti sopivaa liuotinta, joka on kaikissa suhteissa seostettavissa veteen. Edullisesti liuotin on haihtuva ja siten helposti tislattavissa. Tärkkelyksen "täydellisellä liuottimella" tarkoitetaan sitä, että ko. liuotin toimii tärkkelykselle plastisaattorina. Toisin sanoen ne sekoittuvat tärkkelyspolymeeriin kaikissa

5 suhteissa.

Suosittelavia liuottimia ovat suoraketjuiset, haarauneet ja sykliiset ketonit, kuten asetoni ja tetrahydrofuraani, sekä alkaanihapot, kuten etikkahappo. Mahdollisia liuottimia ovat mono-, di- ja polyolit, kuten etyleeniglykoli, dietyyliyglykoli ja etoksietyliyglykoli, sekä

10 muunlaiset orgaaniset liuottimet, kuten etyyli- ja metyyliiformiaatti, pyrrolidoni ja dimetyylisulfoksidi.

Keksinnön mukaan pyritään välttämään liuottimen ylimäärää. Yleensä riittää, että muodostetaan tärkkelysjohdannaisen liuos, johon käytetään vain se määrä liuotinta, joka

15 tarvitaan lähtöaineen täydelliseen liuottamiseen, tai korkeintaan lievä ylimäärä, kuten korkeintaan 20 – 30 paino-%:n ylimäärä.

Täydellisen tärkkelysliuottimen ohella voidaan käyttää muuta liuotinta, joka yksinään ei käy liuottimena. Niinpä asetonin tai tetrahydrofuranin kanssa yhdessä käytettäväksi

20 liuottimeksi soveltuvat esimerkiksi metyyli-, etyyli-, propyyli- ja isopropyylialkoholit.

Periaatteessa voidaan ajatella muitakin liuotinsysteemejä. Merkitsemällä T = tärkkelys ja antamalla keskenään yhteensopiville ABC liuottimille tunnuksat A ( tärkkelysliuotin), B tai C ovat liuottimia, johon tärkkelys ei liukene saadaan toimiviksi kombinaatioiksi AT+B,

25 AT+C, ABT +B, ABT+C ja ACT+B. (Esimerkiksi asetoni/etanoli/tärkkelys + etanoli tai asetoni/etanoli/tärkkelys + isopropanoli).

Kuten yllä on todettu, keksinnön avulla voidaan tuottaa kahdenlaisia pigmentti- ja täyteaineita, nimittäin pallomaisia partikkeleita käsittävä tuote ja nanohuokoinen, seuraavassa

30 myös "korallimaiseksi" karakterisoitava tuote. Molemmat valmistetaan saattamalla tärkkelysjohdannaisen liuos kosketuksiin saostusaineen (ei-liuottimen) kanssa. Ei-liuotin on tällöin aine, joka ei täytä yllä annettua määritelmää tärkkelysjohdannaisen liuottimelle, eli se on aine, joka kykenee mahdollisimman täydellisesti saostamaan liuoksessa olevan tärkkelysjohdannaisen, kun sen määrä nestesysteemissä on riittävän suuri. Yleensä

- saostetaan ainakin 70 paino-%, edullisesti ainakin 80 paino-% ja erityisen edullisesti 90 paino-%, jopa ainakin 95 paino-%, liuoksessa olevasta tärkkelysjohdannaisesta. Ei-liuottimen määrä on liuottimen tai liuotinseoksen mukaan yleensä 0,1-...100-kertainen, edullisesti noin 0,5-...10-kertainen, sopivimmin noin 0,7-...5-kertainen suhteessa
- 5 liuottimen tai liuotinseoksen määrään (painon mukaan laskettuna).

Tavanomainen saostusaine on vesi tai vastaava polaarinen neste, kuten  $C_{1-6}$ -alkanoli, tai pooliton hiilivety, kuten  $C_{4-20}$ -alkaani, etenkin  $C_{5-10}$ -alkaani, tai alkaanien seos.

- 10 Pallomaiset partikkelit, joiden partikkelikoko (keskimääräinen halkaisijan koko) on 90 – 1000 nm, edullisesti alle noin 500 nm, erityisen edullisesti alle 400 nm, etenkin alle 350 nm, muodostuvat spontaanisti, kun edellä mainittua tärkkelysliuosta laimennetaan vedellä tai vastaavalla ei-liuottimella. Laimentaminen voi tapahtua nopeasti ja turbulentsisesti, tai hitaasti, jolloin sekoituksella huolehditaan siitä, että kaksi nestettä sekoittuu toisiinsa eikä
- 15 muodostu esimerkiksi nesteiden tiheyseroista johtuvia nesterajapintoja.

- Edullisen sovellutusmuodon mukaisesti tärkkelysliuoksen laimentaminen aloitetaan pisteestä, jossa vesikonsentraatio liuotinsysteemissä on maksimissa. Maksimilla tarkoitetaan tässä sitä, että tämän pisteen jälkeen tärkkelyspolymeeri ei enää ole täysin
- 20 liukoinen liuotinsysteemiin. Luonnollisesti käytetty polymeeri vaikuttaa tähän pisteeseen.

- Partikkelidispersioiden valmistaminen ei välttämättä vaadi erillisen dispergointiaineen käyttöä. Apuaineesta voi kuitenkin olla hyötyä dispersioiden varastointi stabiilisuuden ja mahdollisen jatko-prosessoinnin kannalta. Jatko-prosessoinnilla tarkoitetaan esimerkiksi
- 25 pesua, kuivausta pulveriksi tai päällystyspastan valmistusta.

- Veden lisäysnopeus pallopigmenttien valmistuksessa on yleisesti 50 - 4000 ml/s, edullisesti 80 - 450 ml/s, edullisimmin 100 - 250 ml/s, sekoitusolosuhteiden, lämpötilan ja tärkkelysliuoksen konsentraation mukaan. Korallipigmentin ja täyteainetasen pigmenttien
- 30 valmistuksessa tärkkelysliuos on lisätty veteen selvästi alemmilla lisäysnopeuksilla: 0,05 - 90 ml/s, edullisesti 0,1 - 20 ml/s ja edullisimmin 0,3 - 3 ml/s.

Saostusvaiheen jälkeen dispersiosta poistetaan orgaaninen liuotin (orgaaniset liuottimet). Liuottimet haittaavat sakan jatko-prosessointia ja pigmentin tai täyteaineen liuotinjäämät

saattavat plastisoida partikkelit, mikä heikentää näiden optisia ominaisuuksia. Näitä piirteitä on selostettu tarkemmin alla esitettävissä vertailuesimerkeissä. Yleensä pyritään siihen, että liuotinjäämien määrä olisi niin pieni, että se jää käytössä olevan NMR-tekniikan detektiorajan alapuolelle. Niinpä liuottimen poistamisen jälkeen nestefaasista erotettavassa sakassa ei ole 300 MHz NMR-laitteella määritettävissä olevia määriä orgaanisia liuotinjäämiä.

Pigmentin puhtaus NMR tekniikalla määritettäessä on erään edullisen toteutusmuodon mukaisesti vähintään 98 % tärkkelyspolymeeria, jonka asetyylisubstituutio (DS) on 2, josta liuotin jäämien osuus < 0,5 %.

Partikkelien muodostuksessa tai muodostuttua liukokseen tuodulla mekaanisella energialla tai ultraäänenergialla voidaan vaikuttaa partikkelikokojakauman tasaisuuteen, tällä tarkoitetaan esimerkiksi sitä että partikkeliklusterit hajoavat. Voimakkaalla laminaarisella sekoituksella partikkelien muoto voidaan saattaa / muuttaa pallomaisesta elliptiseksi.

Partikkelit erotetaan sinänsä tunnetulla tavalla esim. suodattamalla, mikrosuodattamalla, dekantoinnalla tai sentrifugoinnalla.

Edellä kuvatun yksivaiheisen saostuksen lisäksi saostus voidaan suorittaa kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisellä saostusaineella tehdyn saostuksen ja mahdollisesti sakanerotuksen jälkeen, nestefaasiin dispergoitunut hienoinen suolataan ulos siitä (mikäli ei-liuottimena käytetään esim. vettä, johon lisätty suola liukenee) tai erotetaan nestefaasista jollain muulla tavalla. Tällöin saadaan erittäin pieniä pallomaisia partikkeleita, kuten alla olevissa esimerkeissä on kuvattu. Ulosuolaukseen voidaan käyttää sopivaa epäorgaanista suolaa, kuten natriumsulfaattia tai vastaavaa, joka on helposti liukeneva nestefaasiin. Lisättävän suolan määrä on yleensä noin 0,1 – 20 paino-% liukoksesta, edullisesti noin 1 – 10 paino-%.

Edellä mainittu ratkaisu sopii etenkin tapauksiin, joissa tärkkelyspohjainen materiaali liuotetaan orgaanisen liuottimen ja veden homogeeniseen seokseen. Kun tällaiseen liukokseen lisätään enemmän vettä esim. huoneenlämpötilassa (noin 15 – 25 °C) saadaan maitomainen partikkelidispersio. Erottamalla sentrifugoinnalla isoista partikkeleista

pienemmät komponentit saadaan kapean pigmenttipartikkelijakauman (noin 200 nm keskimäärin) omaavia partikkeleita.

- 5 Kaksivaiheisella saostuksella tuotetaan siten kaksi fraktiota, nimittäin karkeampi fraktio, jonka pallomaiset partikkelit ovat kooltaan yleensä 300 – 1000 nm, ja hienojakoinen fraktio, jonka pallomaisten partikkelien koko on alle 300 nm.

- 10 Yllä mainitun toisen materiaalin, nimittäin mikrohuokoisen tärkkelyspigmentin, valmistuksen lähtötilanne voi olla täsmälleen sama kuin edellä, jos ei-liuotin, jolla saostus suoritetaan, on vesi. Menettelytapa on kuitenkin käänteinen: liuos, joka sisältää liuenneen tärkkelysjohdannaisen, lisätään ei-liuottimeen.

- 15 Yhden edullisen toteutustavan mukaisesti asetoni:vesi/tärkkelysliuos sekoitetaan (yhdistetään) suhteessa 0,1:10, etenkin noin 1:3, veteen, jolloin tuloksena on kapea jakauma, jossa partikkelit keskittyvät yli 1 mikronin, tyypillisesti 5 – 30 mikronin, esim. noin 12,3 mikronin primäärikokoon. Yleensä orgaanisen faasin lisääminen suhteellisen hitaasti vesifaasiin edistää tällaisen erittäin huokoisen, korallimaisen pigmenttirakenteen muodostumista.

- 20 Systeemiin voidaan tuoda myös ultraäänienergiaa, jolla primäärinen partikkelikoko voidaan keskittää 1 mikroniin.

- 25 Vaihtoehtoisessa ratkaisussa korallimainen rakenne tuotetaan käyttämällä orgaanista liuotinjärjestelmää. Lähtötilanteessa tärkkelyskomponentti liuotetaan siten kuten edellä on kuvattu ja saostus suoritetaan liuottimesta, joka ei liuota tärkkelystä. Sekoituksella huolehditaan siitä, että liuottimet sekoittuvat keskenään. Sekoitus voi olla nopea laminaarinen, tapahtua injektioilla tai hitaasti pisaroittain syöttäen. Liuotin vaikuttaa muodostuvan tärkkelyksen huokoisuuteen, ja tulos vaihtelee jossain määrin sen mukaan, onko saostavana liuottimena esim. petroleetteri, n-heksaani vai tekninen LIAV-tyyppi-
- 30 pinen hiilivetyoseos.

Edellä kuvattu menetelmä toteutetaan tavallisesti huoneenlämpötilassa (noin 15 – 25 °C:ssa). On myös mahdollista toimia korotetussa lämpötilassa, joka kuitenkin on liuottimen ja ei-liuottimen kiehumispisteitä alempi. Esimerkki kuumaprosessista on annettu alla.

Kuten siitä käy ilmi, lämpötila voi olla noin 30 – 80 °C, jolloin lämpötilaa voidaan pitää alempana liuotusvaiheessa ja sitten nostaa saostusvaiheessa. Voidaan myös toimia päinvastoin.

- 5 Esillä olevan menetelmä avulla saadaan aikaan tarkkelyspohjaisia pigmentti- ja täyteainetuotteita, joille on ominaista:
1. pallomaiset partikkelit, joiden koko on yleensä noin 100 – 500 nanometriä ja joiden ISO-vaaleus on yli 80, ja vastaavasti
  2. mikro/nano-huokoiset partikkelit, joiden koko on noin 1 – 100 mikronia ja jotka
- 10 sisältävät (yleensä pallomaisia) huokosia, joiden keskimääräinen koko on noin 100 – 500 nanometriä.

Ensin mainittujen tuotteiden ISO-vaaleus voi olla jopa 92 – 96, ja jälkimmäisten tuotteiden on myös ainakin 80, sopivimmin ainakin 82, edullisesti ainakin 84.

15

Pallomaisten partikkeliä partikkelikokojakautuma on yleensä varsin kapea. Ainakin 50 paino-%, edullisesti ainakin 70 %, etenkin ainakin 80 % partikkeleista sisältyvät mainitulle alueelle (100 – 500 nm).

- 20 Pallomaisten partikkeliä käytetään etenkin pigmentteinä ja korallimaisten partikkeleita täyteaineina. Sovellusalueet ovat yllä mainitut, eli paperit ja kartongit, maalit, muovit, kumit, kosmetiikkatuotteet, hygieniatuotteet sekä pesuaineet ja muut kemikaalituotteet.

### **Esimerkki 1**

- 25 **Tarkkelysasetattipohjaisen päällystepigmentin valmistaminen asetoniprosessilla**

- Tarkkelysasettaatti (6 g, ISO-vaaleus 68,7) liuotettiin asetoniin (200 ml) hyvin sekoittaen. Kun tarkkelysasettaatti oli täysin liuennut lisättiin liuokseen 120 ml vettä 5 min aikana
- 30 siten, ettei tarkkelysasettaatti saostunut liuoksesta. Tämän jälkeen liuos laimennettiin vedellä 600 ml:n tilavuuteen. Veden lisäys tapahtui nopeasti n. 6 sekunnin aikana voimakkaasti sekoittaen. Lisäyksen seurauksena muodostui valkoinen emulsio. Asetoni haihdutettiin pois. Tuote sentrifugoitiin (15 min, 5000 rpm), jolloin suuremmat partikkelit

laskeutuivat. Saostuma dekantoitiin ja pestiin vedellä. Tuote varastoitiin 20 %:na lietteenä. Tuotetta oli 10 g.

- 5 Sentrifugoinnissa laskeutumaton maitomainen emulsiofaasi käsiteltiin natrium-sulfaattiliuoksella (3 % liuoksen massasta), jolloin partikkelit erottuivat nestefaasista. Sakka dekantoitiin ja pestiin kolme kertaa vedellä. Tuotemäärä n. 2 g kuiva-aineksi laskettuna. Paperi päällystettiin pigmentillä ( $10 \text{ g} / \text{m}^2$ ) ja mitattiin tuotteen ISO-vaaleus, joka oli 70.
- 10 Kuviossa 1 on esitetty elektronimikroskooppikuva esimerkin mukaisesti valmistetulla pigmentillä päällystetystä kartongista.

### **Vertailuesimerkki 1**

**Pigmentin valmistaminen asetoniprosessilla haihduttaen asetoni vain osittain**

- 15 (vertailuesimerkki esimerkille 1)

- Meneteltiin kuten esimerkissä 1, mutta asetoni haihdutettiin huoneen lämpötilassa antaen sen haihtua laakeasta maljasta vain pääosin. Tuote käsiteltiin kuten esimerkissä 1. Kun tuote applikoitiin kartongin pinnalle ja kuivattiin, havaittiin, että pigmenttipartikkelit olivat muodostaneet läpinäkyvän pinnoitteen jäännösasetonin plastisoivan ja liuottavan vaikutuksen vuoksi. Kartongin vaaleus ei täten parantunut pigmenttipäällystyksellä.
- 20

- Tämän vertailuesimerkin perusteella on selvää, että hyvä tärkkelysasettiin liuotin, kuten asetoni, on poistettava lähes kokonaan pigmenttidispersiosta ennen kuin tuote on
- 25 kelvollinen pigmentiksi.

### **Esimerkki 2**

**Tärkkelysasettaattipohjaisen päällystepigmentin valmistaminen asetoni-etanoliprosessilla**

- 30

Muodostettiin liuos etanolista (500 ml), vedestä 250 ml) ja asetonista (200 ml). Seokseen lisättiin hienojakoinen tärkkelysasettaatti (60 g, ISO-vaaleus 68,7), sekoittaen. Polymeerin liuetta seokseen lisättiin 2500 ml vettä voimakkaasti sekoittaen noin 5 min aikana. Muodostunut dispersio oli valkoinen. Annetaan sekoitettua noin 10 min.



Dispersiosta haihdutetaan liuottimet. Liuottimien haihduttua dispersio sentrifugoidaan (15 min/ 5000 rpm). Pienimmät partikkelit jäävät emulsiofaasiin. Sakka pestään kolme kertaa vedellä sentrifuugiputkissa. Viimeisen sentrifugoinnin jälkeen sakka jätetään noin 20 %  
 5 lietteeksi. Saanto noin 30 g.

Ensimmäisessä sentrifugoinnissa erilleen otetusta maitomaisesta liuoksesta saostetaan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :llä pienen partikkelikoon omaava pigmentti.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lisätään noin 3 % liuoksen massasta. Sakka erotetaan sentrifugoimalla (15 min/ 5000 rpm) ja pestään vedellä kolme  
 10 kertaa. Saanto noin 10 g.

Pigmentillä päällystetystä kartongista otettiin elektronimikroskooppikuva, jonka perusteella partikkelit ovat lähes pyöreitä ja niiden partikkelikoko on < 300 nm (ks. kuvio 2).

### 15 Esimerkki 3

**Tärkkelysasettaattipohjaisen päällystyspigmentin valmistaminen kuumaprosessilla**

Muodostettiin liuos etanolista (200 ml), vedestä (50 ml) ja asetonista (300 ml). Liuokseen lisättiin tärkkelysasettaatti (60 g, ISO-vaaleus 89,1) käyttämällä moottorisekoittajaa  
 20 sekoittimena. Polymerin liuettua lämmitettiin liuos 40 °C:een. Lisättiin etanolia 300 ml (40 °C:sta) vähitellen pienissä erissä. Tämän jälkeen lisättiin pienissä erissä 100 ml vettä (40 °C), tai kunnes liuos alkaa sameta. Liuos lisättiin tämän jälkeen 2000 ml:aan vettä (60 °C:ssa). Veteen on lisätty 5 g suojakolloidi-polymeriä (Kemira A41). Jäähdytetään emulsiomainen tuote.

25

Lisättiin liuokseen 3 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liuoksen massasta. Muodostunut saostuma dekantoiitiin erilleen liuoksesta. Sentrifugoitiin (15 min/ 4000 rpm). Pestiin vedellä kaksi kertaa sentrifuugiputkessa. Saanto noin 120 g kuiva-aineeltaan 32 % pigmenttituotetta.

30 Tuotteesta määritetyn elektronimikroskooppikuvan (SEM) perusteella havaitaan, että partikkelit ovat pallomaisia ja kooltaan keskimäärin 200 nm (ks. kuvio 3).

**Esimerkki 4****Tärbkelysasetattipigmentin valmistaminen asetoniprosessilla pilot-mitassa**

- 5 Liuotettiin 2,1 kg trrbkelysasetattia (ISO-vaaleus 68,7) 49 kg:aan asetonia ja 10 kg:aan vettä. Lisättiin 60 kg vettä voimakkaasti sekoittaen (homogenisaattori, 1500 rpm). Veden lisäyksen jälkeen muodostui valkoinen emulsio. Haihdutettiin asetoni pois jäähtyneestä emulsiosta ja tuote väkevöitiin mikro-suodatuksella 10 l:ksi.

- 10 Tuote kuivattiin spray-kuivauksella kahdessa erässä. Toiseen osaan lisättiin suoja-kolloidiksi polyvinyylialkoholia (Mowiol 10-88). Toinen kuivattiin ilman apuainetta.

Tuotteiden ISO-vaaleudet mitattuna puristetuista napeista olivat ilman Mowiol-lisäystä 83,7 ja Mowiol-lisäyksellä 83,8.

- 15 Tuotteesta määritettiin jäännösasetonin pitoisuus NMR-tekniikalla. Pitoisuus oli alle havaitsemisrajan.

**Vertalluesimerkki 2**

- 20 **Pigmentin valmistaminen asetoniprosessilla ilman asetonin haihdutusta ennen pigmentin konsentroitintia (vertalluesimerkki esimerkille 4)**

Meneteltiin kuten esimerkissä 4, mutta asetonia ei poistettu ennen mikro-suodatusta. Tällöin havaittiin muodostuneen emulsion partikkelien tarttuneen toisiinsa muodostaen isorakeisen saostuman, joka tukki mikro-suodattimen.

25

Esimerkin perusteella asetoni vaikeuttaa pigmenttilietteen jatkoprosessointia.

**Esimerkki 5**

- 30 **Tärbkelysasetattipigmentin valmistaminen asetoni-etanoli – prosessilla pilot-mitassa.**

Liuotettiin 0,75 kg trrbkelysasetattia (ISO-vaaleus 89,1) 20 kg asetonia. Lisättiin 12,5 kg vettä ja 20 kg etanolia liuokseen. Tarkistettiin että trrbkelysasetatti on kaikki liuenneena. Lisättiin 125 kg vettä ja suojakolloidiksi 62,5 g Kemira A41 –polymeeriä 20 min aikana.

Muodostui maitomainen emulsio, josta haihdutettiin asetoni pois vakuuissa 3 h:n aikana (112 mbar/40 °C). Tuote konsentroitiin 10 %:ksi mikrosuodatuksella (50 h).

Näin valmistetun pigmentin partikkelikokojakauma on esitetty kuviossa 4.

5

#### **Esimerkki 6**

**Päällystyspigmentin valmistus tärkkelysasetaatista korkeammalla konsentraatiolla pilot-mitassa**

- 10 Sekoitettiin 16,8 kg asetonia, 11,2 kg etanolia ja 3,5 kg vettä. Liuos lämmitettiin 60 °C:een ja lisättiin tärkkelysasetaatia 4,2 kg (ISO-vaaleus 89,1). Liuoksen lämpötila laski 40 °C:een. Lisättiin huoneenlämpöistä etanolia 16,8 kg ja sen jälkeen 140 kg vettä, johon oli liuotettu suojakolloidisia (Kemira A41), jonka määrä oli 2,4 % tärkkelysasetaatista laskettuna, 20 minuutin aikana pitämällä lämpötila välillä 40 – 50 °C sekoittamalla koko ajan tehokkaasti.
- 15 Sen jälkeen haihdutettiin asetoni pois vakuuissa. Emulsiomaisen tuotteen kuiva-aine oli asetonihaihdutuksen jälkeen 2,8 %.

Tämän jälkeen tuote mikrosuodatettiin ja konsentroitiin mikrosuodatuksen yhteydessä sekä pestiin vedellä. Lopputuotteen määrä oli 16,3 kg ja kuiva-aine 23 %. Kuivatusta tuotteesta

- 20 mitattu ISO-vaaleus oli 94,4.

Tuotteesta määritettiin 300 MHz:n NMR-tekniikalla orgaaniset liuotinjäämät. Niiden pitoisuus oli < 0,5 paino-%, mikä on tämän tekniikan detektorirajan alapuolella.

- 25 Kuviossa 5 on esitetty pigmentin partikkelikokojakauma (kolme rinnakkaismääritystä) ja tuotteen SEM-kuvan (kuvion 6) perusteella pigmentin muoto on pallomainen. SEM-kuvan kaikkein pienimmät partikkelit ovat lateksipartikkeleita, joita käytettiin sideaineena päällystyksessä.

#### **Esimerkki 7**

**Korallimaisen tärkkelysasetattipigmentin valmistaminen vesisaostus-menetelmällä**

Muodostettiin liuos etanolista (500 ml), vedestä (250 ml) ja asetonista (200 ml). Liuokseen lisättiin tärkkelysasetaatia (60 g, ISO-vaaleus 68,7) sekoittaen. Tärkkelyksen liuetua liuos

kaadettiin 6 min aikana tasaisella lisäysnopeudella 2500 ml:aan vettä. Koko lisäyksen ajan jatkettiin tehokasta sekoitusta. Lisäyksen aikana muodostui valkoinen dispersio. Sekoitusta jatkettiin vielä lisäyksen jälkeen 10 min. Tärkkelysasettaatti saostui, jolloin muodostui dispersio.

5

Dispersiosta haihdutettiin liuottimet. Tuote sentrifugoitiin (15 min/ 5000 rpm). Eronnut sakka pestiin vedellä sentrifuugiputkissa kolmeen kertaan. Loppusentrifugoinnissa jätettiin tuote 20 %:seksi lietteeksi. Saanto oli noin 35 g.

- 10 Sentrifugoinnin emäliuoksesta, eli maitomaisesta nestefaasista, saostettiin hienojakoinen pigmentti erilleen ulossuolauksella käyttämällä  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :ää (3 % liuoksen massasta suolaa). Dekantoitiin kirkas liuos erilleen ja pestiin sakka kolmeen kertaan vedellä sentrifugoimalla. Saanto oli noin 15 g.

- 15 Kuviossa 7 on esitetty SEM-kuva korallimaisesta pigmentistä valmistettuna vesisaostusmenetelmällä

#### **Esimerkki 8**

#### **Korallimaisen huokosrakenteen omaavan päällystepigmentin**

- 20 valmistaminen liuotinsaostuksella

Asetoniin (400 ml) liuotettiin 26 g tärkkelysasettaattia (ISO-vaaleus 68,7). Liuokseen syötettiin 1000 ml LIAV:a noin 10 min aikana hyvin sekoittaen. Muodostui valkoinen saostuma, jonka annettiin laskeutua. Kirkas liuos dekantoihin pois. Lisättiin saostuman

- 25 päälle LIAV:a (noin 500 ml) niin, että saostuma peittyi liuottimen alle. Sekoitettiin noin 10 min. Suodatetaan saostuma alipaineessa lasisinteriä (huokoskoko 3) käyttämällä. Sakka huuhdottiin suodattimella kerran vielä LIAV:lla (noin 400 ml).

Pesty sakka kuivattiin. Saanto oli noin 20 g.

30

Pigmentin ISO-vaaleus määritettynä puristetusta napista oli 87,7. SEM-kuvan perusteella (ks. kuvio 8) tuotteessa on huokosrakennetta.

**Esimerkki 9****Tärbkelysasetaatista tehty täyteainepigmentti**

- Tärbkelysjohtannainen (kuiva-ainepitoisuus 6 % kokonaismassasta, ISO-vaaleus 89,1)
- 5 liuotettiin etanolin (500 ml), asetonin (200 ml) ja veden (250 ml) seokseen. Liuos jaettiin kolmeen osaan (n. 300 ml/erä). Sekoitusnopeudella (750 rpm) kaadettiin liuokset 1-3 kukin 1200 ml:aan vettä 8 - 12 °C:ssa voimakkaasti sekoittaen lisäysaikojen ollessa
- 1) 50 min (Koe 1), 2) 45 min (Koe 2) ja 3) 60 min (Koe 3).
- 10 Muodostuneista dispersioista haihdutettiin orgaaniset liuottimet. Tämän jälkeen liuoksiin lisättiin natriumsulfaattia (15 g / 2 l), jolloin dispersion partikkelit erottuivat ja laskeutuivat astian pohjalle. Saostuma erotettiin dekantoimalla ja pestiin kaksi kertaa vedellä. Lopuksi sakka sentrifugoitiin (10 min/2500 rpm). Mahdollisesti muodostuneet aggregaatti-
- 15 pigmentit irrotettiin Dispermat- käsittelyllä.

- Kuviossa 9 on esitetty lisäysnopeuden vaikutus pigmentin partikkelikokojakaumaan. Kuten kuviossa voidaan nähdä, suuremmilla lisäysnopeuksilla saavutetaan kapeampia partikkelikokojakaumia kuin pienillä.

**20 Esimerkki 10****Tärbkelysasetaatista tehty täyteainepigmentti. Saostuskonsentraation vaikutus täyteainepigmentin partikkelikokojakaumaan**

- Tärbkelysjohtannainen (kap 6 % kokonaismassasta, ISO-vaaleus 89,1) liuotettiin etanolin
- 25 (500 ml), asetonin (200 ml) ja veden (250 ml) seokseen. Toisessa kokeessa (Koe 1) liuosta otettiin 425 ml ja se kaadettiin 25 min aikana 850 ml:aan vettä voimakkaasti sekoittaen. Toisessa kokeessa (Koe 2) sama määrä kaadettiin 750 ml:aan vettä 25 min aikana samalla tavalla sekoittaen. Muodostuneista dispersioista haihdutetaan orgaaniset liuottimet. Tämän jälkeen liuoksiin lisättiin natriumsulfaattia (15 g / 2 l), jolloin dispersion partikkelit
- 30 erottuivat ja laskeutuivat astian pohjalle. Saostuma erotettiin dekantoimalla ja pestiin kaksi kertaa vedellä. Lopuksi sakka sentrifugoitiin (10 min/2500 rpm). Mahdollisesti muodostuneet aggregaattipigmentit irrotettiin Dispermat- käsittelyllä.

Kuviossa 10 on esitetty pigmenttien partikkelikokojakaumat. Kokeen perusteella havaittiin, että konsentraation muutos vaikuttaa täyteainepigmentin partikkelikokojakaumaan

## 5 Esimerkki 11

**Tärbkkelysasetattista tehty täyteainepigmentti. Kierrosnopeuden vaikutus täyteainepigmentin partikkelikokojakaumaan**

- 10 Tärbkkelysjohdannainen (kap 6 % kokonaismassasta, ISO-vaaleus 89,1) liuotettiin etanolin (500 ml), asetonin (200 ml) ja veden (250 ml) seokseen. Liuos jaettiin kolmeen osaan. Kukin niistä lisättiin 2 min aikana 1200 ml:aan vettä sekoittamalla vesifaasia 1) kierrosnopeudella 500 rpm (Koe 1), 2) 1000 rpm (Koe 2) ja 3) 1500 rpm (Koe 3).

- 15 Muodostuneista dispersioista haihdutettiin orgaaniset liuottimet. Tämän jälkeen liuoksiin lisättiin natriumsulfaattia (15 g / 2 l), jolloin dispersion partikkelit erottuivat ja laskeutuivat astian pohjalle. Saostuma erotettiin dekantoinnalla ja pestiin kaksi kertaa vedellä. Lopuksi sakka sentrifugoitiin (10 min/2500 rpm).

- 20 Mahdollisesti muodostuneet aggregaattipigmentit irrotettiin Dispermat- käsittelyllä.

Sekoitusnopeuden vaikutus täyteainepigmentin partikkelikokojakaumaan on esitetty kuviossa 10

## Esimerkki 12

- 25 **Tärbkkelysasetattista tehty täyteainepigmentti. Lähtöainekonsentraation vaikutus täyteainepigmentin partikkelikokojakaumaan**

- 450 ml:aan etanolin, asetonin ja veden seosta (5 : 2 : 2,5 w/w/w) liuotettiin 1) 60 g (Koe 1), 2) 30 g (Koe 2), 3) 15 g (Koe 3), 4) 120 g (Koe 4) ja 5) 180 g (Koe 5) 30 tärbkkelysasetattia (ISO-vaaleus 89.1).

Kokeissa 1 – 3 liuokset lisättiin 1250 ml:aan, Kokeessa 4 2500 ml:aan ja Kokeessa 5 3750 ml:aan vettä 5 sek aikana sekoittamalla vesifaasia kierrosnopeudella 350 rpm. Muodostuneista dispersioista haihdutettiin orgaaniset liuottimet. Tämän jälkeen liuoksiin

lisättiin natriumsulfaattia (15 g / 2 l), jolloin dispersion partikkelit erottuivat ja laskeutuivat astian pohjalle. Saostuma erotettiin dekantoimalla ja pestiin kaksi kertaa vedellä. Lopuksi sakka sentrifugoitiin (10 min/5000 rpm). Tuotteiden kuiva-aineet olivat 13 % (Koe 1), 30 % (Koe 2), 36 % (Koe 3), 10 % (Koe 4) ja 10 % (Koe 5).

5

Partikkelikokojakaumat pigmentistä valmistettuna eri lähtöainekonsentraatioilla on esitetty kuviossa 12.

Partikkelikokomittauksista nähdään, että lähtöainekonsentraatiolla on selvä vaikutus täyteainepigmentin partikkelikokojakaumaan.

10

### **Esimerkki 13**

#### **Pigmentin valmistaminen asetylointiprosessin jatkoreaktiona**

- 15 Lähtötilanteessa sekoitettiin 3,0 kg (kuiva-aineena) kemiallisesti tai entsymaattisesti pilkottua perunatärkkelystä, 24,7 kg 100 % etikkahappoa, 4,07 kg etikkahappo-anhydridiä ja 0,2 kg natriumasetaatti katalyyttiä. Suoritettiin asetylointi 100 – 115 °C:n lämpötilassa reaktioajan ollessa 3 h. Tämän jälkeen jäähdytettiin nestemäinen reaktioseos 20 °C:n lämpötilaan ja lisättiin 15 kg kylmää vettä. Sekoitusta jatkettiin ja varmistettiin
- 20 reaktioseoksen homogeenisuudesta. Tämän jälkeen laimennusta jatkettiin lisäämällä 8,8 kg kylmää vettä, jolloin liuos sameni pysyvästi. Tämän jälkeen liuokseen pumpattiin nopeasti 130 kg vettä, jolloin muodostui valkoinen dispersio. Dispersio neutraloitiin osittain lisäämällä, samalla jäähdyttämällä, 15 kg 50 % NaOH-liuosta. Tärkkelysdispersion pH neutralointi-vaiheen jälkeen oli 4,0 - 4,5.

25

Pigmentti erotettiin liuoksesta sentrifugoimalla. Pigmenttiliete puhdistettiin sekoittamalla se uudelleen 50 kg:aan vettä ja toistamalla liettäminen ja sentrifugointi vähintään kahdesti. Puhdistuksen jälkeen pigmentti sekoitettiin ja homogenoitiin veteen DISPERMAT -sekoittimen avulla 10 –30 % :n käyttöväkevyyteen.

30

Vaihtoehtoisesti pigmentti voidaan erottaa vesidispersiosta mikrosuodattamalla. Kokeen perusteella pigmentin valmistus voidaan suorittaa myös etikkahappoliuottimesta ilman tärkkelysasettiin eristys- ja kuivausvaihetta.

**Esimerkki 14****Pigmentin valmistaminen ultrahäviävusteisesti**

Tätkkelysasettaatti liuotettiin etanolin asetonin ja veden seokseen, kuten on kuvattu  
 5 esimerkissä 11. Liuos syötettiin tasaisella nopeudella 2500 ml:aan vettä 14 °C:ssa, joka oli  
 ultraäänireaktorissa. Ultraäänin taajuus oli 22,2 kHz ja teho 500 W. Käytettiin kahta  
 lisäysnopeutta / ultraäänikäsitteilyä, 2 min ja 5 min. Tämän jälkeen liuottimet haihdutettiin  
 pois ja tuotteista määritettiin partikkelikoot. Keskimääräinen partikkelikoko oli 2 min  
 käsittelyssä 281 nm ja 5 min käsittelyssä 187 nm.

10

**Esimerkki 15****Täyteainepigmentin valmistaminen jauhatu- ja luokitustekniikoin**

Kolmella tätkkelysllaadulla (perunatätkkelystriasettaatti, kauratätkkelys ja ristisilloitettu  
 15 kauratätkkelys) on tehty hienonnus- ja luokituskokeita partikkelikoon alentamiseksi.  
 Hienoa partikkelijaetta on valmistettu pääasiassa kaksivaiheisesti: jauhatu suihkumyllyllä  
 ja edelleen luokitu ilmaluokittimella (Outokumpu Research Oy, Pori). Myös  
 helmimyllyjauhatusta on tutkittu. Suihkumyllyn ja ilmaluokituksen yhdistelmällä  
 saavutettiin pienin partikkelikoko ( $d_{50}$  4,6  $\mu\text{m}$ ;  $d_{90}$  9,2  $\mu\text{m}$ ) peruna-tätkkelystriasetatilla.

20

Alla olevissa taulukoissa on esitetty prosessoinnin vaikutus tätkkelysnäytteen  
 partikkelikokojakaumaan.  $d_{90}$ -arvo ilmoittaa, että 90 p-% partikkeleista on tätä kokoa ( $\mu\text{m}$ )  
 pienempiä.

25



**Taulukko 1. Tärkkelysten ilmaluokitus ja hienonnustulokset.**C6N100 (perunatärkkelystriasettaatti)

	D <sub>10</sub> (µm)	d <sub>50</sub> (µm)	d <sub>90</sub> (µm)
Alkuperäinen	3,3	57,6	451
Suihkumyllyjauhatus 4 000 rpm	2,9	12,7	35,5
Ilmaluokitus 10 000 rpm	2,3	6,0	15,3
Ilmaluokitus 13 000 rpm	1,8	4,6	9,2
Ilmaluokitus 18 000 rpm	1,7	3,7	11,3
Helmimyllyjauhatus*	2,1	8,6	30,1

5 \*) Syöte: 13 000 rpm karkea jae

Kauratärkkelys (perus)

	D <sub>10</sub> (µm)	d <sub>50</sub> (µm)	d <sub>90</sub> (µm)
Alkuperäinen	1,4	9,8	20,7
Ilmaluokitus 8 000 rpm	1,7	7,2	15,3
Ilmaluokitus 10 000 rpm	1,5	5,6	10,8
Ilmaluokitus 18 000 rpm	2,1	5,9	17,2

10

**Esimerkki 16****Pigmentin valmistaminen hydroksi-propyyli-tärkkelysesteristä**

15 Meneteltiin kuten esimerkissä 1 mutta lähtöaineena käytettiin hydroksi-propyyli-tärkkelysasettaattia (Koe 1) ja -propionaattia (Koe 2). Tuoteeksi saatiin kummassakin tapauksessa valkea emulsio, jonka jatkokäsittely toteutettiin esimerkin 1 mukaisesti.

**Esimerkki 17****Pigmenttien vaaleusominaisuudet ja opasiteetti**

- 5 Pigmenteistä määritettiin vaaleusominaisuudet puristamalla kuivatuista tuotteista näytenapit ja mittaamalla niiden ISO-vaaleudet. Taulukossa 2 on esitetty puristettujen näytenappien vaaleustuloksia. Näyte 250 TG 8-9 on tärkkelysasettaattia, josta AP ja AT tyyppin pigmentit valmistetaan.

**Taulukko 2. Tuotteiden vaaleudet puristetuista napeista mitattuna.**

10

Näytetiedot	Vaaleus
Esimerkki 4:n tuote Ilman suojakolloidia	ISO-v. 83,7
Esimerkki 4:n tuote Suojakolloidina PVA	ISO-v. 83,8
Esimerkki 8	ISO-v 87,7
Esimerkki 19, Koe 4.	ISO-v. 89,1
Esimerkki 6	ISO-v. 94,4
Perunatärkkelys	ISO-v. 87,4

Valmistettujen pigmenttien vaaleusarvot ovat hyvää tasoa verrattuna yleisesti käytettyjen pigmenttien kirjallisuudessa esitettyihin ISO-vaaleus arvoihin:

- 15 Kaoliini 80-90  
GCC: 87-97  
Talkki 85-90  
PCC 96-99  
Kalsinoitu kaoliini 93  
Titaanidioksidi: 97-99
- 20 Muovipigmenti (polystyrene most commonly) 93-94

(Lähde: Papermaking Science and Technology kirjan osa 11, sivu 65)

Vaaleutta ja opasiteettia tutkittiin myös päällystetyistä papereista ja kartongeista. Päällystykset tehtiin laboratoriossa K-Coaterilla kirjapaperille (53,4 g/m<sup>2</sup>).

- 5 Kuviossa 13 on seurattu kirjapaperin vaaleuden kasvua päällystämäärän funktiona eri koepigmenteillä, referenssinä täyteaine PCC (Huberin FR-120). Parhaimmillaan AP2-tyypin pigmentillä on päästy lähes yhtä hyvään vaaleuteen kuin PCC:llä vastaavalla päällystämäärällä pienillä päällystämäärillä. Suuremmilla päällystämäärillä PCC:n vaaleus on parempi. Parantamalla tuotteen vaaleutta sekä erityisesti muokkaamalla partikkelien
- 10 kokojakaamaa kapeammaksi ja lähemmäksi valonsironnan optimikoko-luokkaa voidaan tarkkelyspohjaisen pigmentin tehoa vielä nostaa merkittävästikin.

- Kuviossa 14 on vastaavasti seurattu päällystämäärän vaikutusta kirjapaperin (53,4 g/m<sup>2</sup>) opasiteettiin. Toistaiseksi PCC on vielä niukasti edellä ja sillä saavutetaan parempi lisäksi
- 15 paperin opasiteetissa vastaavalla päällystämäärällä kuin tarkkelyspigmentillä. Helsingin Yliopistossa suoritettujen laskelmien mukaan, optimoimalla partikkelikoko ja kaventamalla kokojakaamaa riittävästi, valmistetut tarkkelyspohjaiset koepigmentit pystyvät lyömään referenssinä käytetyn PCC:n valonsironnan tehokkuudessa ja tuomaan
- 20 siten suuremman parannuksen paperin opasiteettiin kuin PCC vastaavalla päällystämäärällä, vaikka valontaitekerroin on PCC:llä hieman korkeampi kuin valmistetuilla koepigmenteillä.

### **Esimerkki 18**

#### **Pintaliimauskokeet pigmenteillä**

- 25 Pigmenttien ominaisuuksia täyteainetarkoituksessa testattiin applikoimalla koepigmenttiä ja referenssi PCC:tä pintaliimaustekniikalla kirjapaperille. Pintaliimaustekniikkaa käytettiin siksi, että tällä menetelmällä saadaan helposti selville paperiin lisätty pigmentin määrä. Tarkkelyspigmentin määrää kun ei voida määrittää kuten mineraalisten pigmenttien tuhkaamalla. Myös hyvin erilaiset retentio-ominaisuudet ja tuotteiden erilaisuudesta
- 30 johtuvat vaikutukset arkkien formaatiossa johtivat siihen, että pintaliimaustekniikan todettiin olevan helpoin tapa testata pigmenttien täyteainetyyppisessä sovellutuksessa.

Applikoinnit tehtiin 10 % kiintoainepitoisuudessa ja sekaan annosteltiin 10 % lateksia.

Kuvakoosteessa 16 on pintaliimauskokeiden tulokset. NFP 2 edustaa esimerkin 2 mukaista pigmenttiä ja NFP 3 on esimerkin 7 mukaisella tekniikalla valmistettu pigmentti.

- 5 Paperiarkit on ajettu niin monta kertaa liimapuristimen läpi että paperin neliöpaino on kasvanut eri applikointimääriä vastaavat tasot. Koepisteessä 4+4 gsm, on ensin applikoitu 4 grammaa yhdelle puolelle ja sitten vielä toiset 4 grammaa toiselle. Lateksi-piste sisältää vastaavan määrän lateksia kuin muutkin koepisteet ja applikoiteja on tehty NFP 2 koepistettä vastaava määrä ( lateksia ei siis ole annosteltu 2, 4 tai 4+4 gsm).
- 10 Tuloksista näkee sen yleisen suuntauksen, että tärkkelyspigmenttiä sisältävillä koe-pisteillä on paremmat lujuudet kuin PCC:llä. Koska applikointimäärien saavuttamiseksi paperi on jouduttu ajamaan liimapuristimen läpi hyvin monta kertaa, on paperi kärsinyt tästä ja siihen muodostuu helposti pieniä ryppyjä, paperi turpoaa ja sen lujuus heikkenec. Toisaalta lisätty lateksi nostaa lujuutta, mutta erityisesti 4+4 tasolla huomataan että lujuus alkaa
- 15 kääntyä laskuun lateksin vaikutuksesta huolimatta. Vastaavasta syystä johtuen myös tärkkelyspigmenteillä lujuus kääntyy laskuun tasolla 3 (4+4 gsm). Todennäköisesti kun täyteaineet lisätään suoraan massan joukkoon paperinvalmistuksessa, tärkkelyspigmenttiä sisältävien paperien paremmat lujuusominaisuudet verrattuna PCC:hen tulevat vielä selvemmin esiin. Päätelmä perustuu siihen, että kun rainaus tapahtuu ja kuitujen väliset
- 20 vetysidokset muodostuu, suuri määrä epäorgaanista täyteainetta on haitaksi näiden sidosten syntymiselle, mutta tärkkelyspigmentti ei ole häiriöksi näiden sidosten syntymiselle.

### **Esimerkki 19**

- Pigmenttien ja täyteaineiden valmistuksessa käytettyjen tärkkelysjohdannaisten valmistaminen**
- 25

#### Koe 1. Tärkkelysasettiin valmistaminen patenttihakemuksen FI 107386 mukaan.

- Tärkkelys, etikkahappo (etikkahappo:tärkkelys-suhde 2), osa etikkahappo-anhydridistä
- 30 (laskettuna substituutioastetta DS 1.7 asti vastaava määrä huomioiden käytetyn tärkkelyksen kuiva-ainepitoisuus sekä muiden reagenssien vesipitoisuudesta) ja katalyytti (Na-asetaatti, 7 % tärkkelyksen määrästä) sekoitettiin ja seosta lämmitettiin suljetussa reaktorissa, kunnes tärkkelys alkoi gelatinoitua.

Gelatinoituminen käynnistää eksotermisen reaktion ja reaktioseoksen lämpötila nousee nopeasti. Lämpötila pidetään 125 °C:ssa, kunnes etikkahappo-anhydridin alkupanos on reagoinut. Sen jälkeen lisätään loput etikkahappoanhydridistä (Määrä lasketaan lopputuotteen halutun DS:n mukaan) ja reaktiota jatketaan 125 °C:ssa 3,5 h laskettuna  
 5 gelatinoitumisesta.

Esteröintireaktion jälkeen reaktioseos jäädytettiin < 100 °C:een ja saostettiin 2,5 kertaista määrää vettä. Saostunut tuote suodatettiin ja pestiin vedellä, kunnes suodoksen pH on > 5. Tuote kuivatettiin vakuumikontaktikuivaimella (Drais TurbuDry  
 10 T250). Tuotteen substituuioaste määritettiin joko NMR:llä tai titraamalla tärkkelysasetaatista emäshydrolyysissä vapautuva etikkahappo.

Valmistettujen tuotteiden DS:t vaihtelevat käytetyn etikkahappoanhydridin mukaan välillä 1,7 – 3,0 ja tuotteiden lasisiirtymälämpötilat (Tg) välillä 155 – 162 °C lähtötärkkelyksen  
 15 laadun mukaan.

#### Koe 2. Tärkkelysasettiin valmistaminen hydrolysoidusta tärkkelyksestä.

Meneteltiin kuten Kokeessa 1, mutta lähtötärkkelyksenä käytettiin entsymaattisesti tai  
 20 kemiallisesti hydrolysoitua tärkkelystä. Lähtötärkkelyksen hydrolyysiasteen kasvaessa lisääntyy tärkkelysasettiin liukoisuus orgaanisiin liuottimiin mahdollistaen konsentraation kasvattamisen pigmenttejä valmistettaessa. Lähtötärkkelyksen molekyylipainot vaikuttivat tuotteiden lasisiirtymälämpötilaan. Lähtötärkkelyksen molekyylipainon ollessa Mw  
 537 000 g/mol Tg oli 159 °C, kun substituuioaste oli 3, ja molekyylipainon ollessa tasolla  
 25 Mw 22 000 g/mol Tg oli 134 vastaavalla substituuioastetasolla.

#### Koe 3. Tärkkelysasettiin valmistaminen Drais TurbuDry T250 reaktorilla

##### Raaka-aineet (kuiva-aincina)

30	Natiivi perunatärkkelys (Periva)	33,0 kg
	Etikkahappo (tekninen 99 %)	49,5 kg
	Natriumasetaatti (VTT 100 %)	2,5 kg
	Etikkahappoanhydridi (tekn. 97 %)	115,5 kg

Vesi (reagensseista)

7,5 kg

#### Valmistusprosessi:

- Reseptin mukaiset määrät nesteitä pumpataan reaktoriin
- 5    – Kuivat aineet panostetaan täyttöyhteestä
- Reaktori tyytetään
- Reaktori lämmitetään 125°C:seen ja pidetään reaktorin suodintornin vaipassa kylmävesi
- n. 115 °C:ssa tärkkelys gelatinoituu
- 10   – etikkahappo-etikkahappoanhydridi –seosta refluksoidaan, kunnes 5 h on kulunut gelatinoitumisesta
- Reaktion loputtua, tuote saostetaan n. 1000 kg:sta vettä
- Sakka pestään ja jauhetaan märkämyllyllä
- Jauhettu tuote suodatetaan Larox-vakuumirumpusuotimella ja kuivataan
- 15   vakuumikuivaimella.
- Kuivauksessa tuotteen lämpötila n. 45...70 °C.

- Tuotteen substituutioaste määritetään joko NMR:llä tai titraamalla tärkkelysasetaatista emäshydrolyysissä vapautuva etikkahappo. Substituutioasteeksi saatiin 2,2. Valmistetun
- 20   perunatärkkelysasetaatin väri oli vaalea. Samalla tavalla pienemmällä vastaavalla reaktorilla valmistetun tärkkelysasetaatin ISO-vaaleus oli 88.

#### Koe 4. Tärkkelysasettaattipohjaisen pigmenttiraaka-aineen valmistaminen transglykosylaatioreaktiolla

- 25   Valmistus suoritettiin VTT:n patentihakemuksen FI 20020313 mukaisilla menetelmillä joko panosreaktiolla tai ekstruusioteknisesti. Tärkkelysasettaatin transglykosylaatiotuotteen liukoisuus orgaanisiin liuottimiin kasvaa natiivitärkkelysasettaattiin verrattuna. Tuotteiden ISO-vaaleudet vaihtelivat välillä 67-89 puhdistuksen tehokkuuden ja lähtötärkkelyksen
- 30   mukaan.

Transglykosylaatioreaktiossa käytetty dioli/polyoli kytkeytyy tärkkelykseen eetteri-sidoksella ja vaikuttaa tuotteen dispergoituvuuteen pigmentin valmistuksessa. Tuotteiden lasiirtymälämpötilat olivat 155 – 157 °C, kun substituutioaste vaihteli välillä 2 – 2,5.

## 5 Koe 5. Hydroksipropyylitärkkelysasettiin ja -propionaatin valmistaminen

Hydroksipropyylitärkkelysesterien valmistuksessa käytettiin FI-patenttihakemuksissa 107930 ja 107386 kuvattuja valmistusmenetelmiä. Propionaatin valmistuksessa etikkahappo korvattiin propionihapolla ja etikkahappoanhydridi propionihappoanhydridillä.

10

### **Esimerkki 20**

**Sekoitus- ja lisäysnopeuden vaikutus asetoni-etanoliprosessilla valmistetun pigmentin tuotejakeiden määriin ja partikkelikokoon**

15 Liuotettiin 120 g tärkkelysasetattia (esimerkki 19, Koe 4) liuotinseokseen, joka koostui 1000 ml:sta etanolia, 400 ml:sta asetonia ja 400 ml:sta vettä. Muodostunut liuos jaettiin neljään yhtä suureen osaan ja jokaiseen lisättiin 1250 ml vettä käyttämällä seuraavia lisäysaikoja ja sekoitusnopeuksia:

- 20 Koe 1. Sekoitusnopeus 300 rpm, veden lisäysaika 6 s  
 Koe 2. Sekoitusnopeus 300 rpm, veden lisäysaika 3 min  
 Koe 3. Sekoitusnopeus 150 rpm, veden lisäysaika 6 s  
 Koe 4. Sekoitusnopeus 150 rpm, veden lisäysaika 3 min

25 Muodostunut pigmenttidispersio jatkokäsiteltiin, kuten esimerkissä 2.

Sentrifugoimalla erotettiin karkeampi pigmenttijae ja hienompi jae saostettiin natriumsulfaatti-lisäyksellä. Pesut suoritettiin esimerkin 2 mukaisesti.

30 Jakeiden suhteelliset määrät eri kokeissa olivat

- Koe 1. Karkeaa jaetta muodostui nelinkertainen määrä hienojakeeseen verrattuna  
 Koe 2. Karkeaa jaetta muodostui yksitoistakertainen määrä hienojakeeseen verrattuna  
 Koe 3. Hienojaetta muodostui 93-kertainen määrä karkeaan jakeeseen verrattuna  
 Koe 4. Hienojaetta muodostui yhdeksänkertainen määrä karkeaan jakeeseen verrattuna

Karkean jakeen partikkelikoko on 300 – 1000 nm ja hienojakeen  $< 300$  nm

Kokeen perusteella havaitaan selvästi valmistusolosuhteiden vaikuttavan pigmentin partikkelikokojakaumaan.



**Patenttivaatimukset:**

1. Menetelmä tarkkelyspohjaisen pigmentin tai täyteaineen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
- 5       – muodostetaan tarkkelysjohdannaista sisältävä liuos liuottamalla tarkkelys-  
johdannaista sopivaan liuottimeen,  
– liuos saatetaan kosketuksiin tarkkelysjohdannaisen ei-liuottimen kanssa tarkkelys-  
johdannaisen saostamiseksi liuottimesta, jolloin saadaan dispersio, joka sisältää  
tarkkelysjohdannaisesta koostuvan sakan sekä liuottimesta ja ei-liuottimesta  
10       muodostuvan nestefaasin,  
– nestefaasista poistetaan liuotin ja  
– sakka erotetaan ei-liuottimesta ja otetaan talteen.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimena  
15       käytetään liuottimen ja ei-liuottimen muodostamaa seosta.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että  
liuotinta käytetään vain sellainen määrä, joka tarvitaan tarkkelysjohdannaisen  
liuottamiseen, tai korkeintaan tätä määrää 20 paino-% suurempi määrä.
- 20       4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että  
muodostetaan liuos, jolle pätee ainakin toinen seuraavista kriteereistä:  
– liuoksen väkevyys on ainakin 1 paino-%, edullisesti noin 10 – 30 paino-%, ja  
– liuoksen viskositeetti on 1 – 5 -kertaa veden viskositeetti.
- 25       5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että  
käytetään tarkkelysjohdannaista, jonka lasisiirtymäpiste on ainakin 60 °C, edullisesti  
ainakin 100 °C, tai joka ei hajoa kyseisessä lämpötilassa.
- 30       6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että  
tarkkelysjohdannaisena käytetään tarkkelysesteriä.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysesteri on tärkkelyksen ja  $C_{1-4}$ -alkaanihapon muodostama esteri, edullisesti tärkkelysasetaatti.
8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelys-  
 5 esteri on transglykosyloitu tai hydroksialkyloitu.
9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ei-liuottimena käytetään vettä,  $C_{1-4}$ -alkanolia tai poolitonta hiilivety-pohjaista liuotinta.
- 10 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimena käytetään suoraketjuista, haarautunutta tai syklistä ketonia tai aldehydia.
11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valitaan tärkkelysjohdannaisena toimivan esterin esteriryhmien substituutioaste siten, että  
 15 tärkkelysjohdannainen on olennaisesti liukenematon ei-liuottimeen.
12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimen poistamisen jälkeen nestefaasista erotettavassa sakassa ei ole 300 MHz NMR-laitteella määritettävissä olevia määriä orgaanisia liuotinjäämiä.
- 20 13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin ja ei-liuotin valitaan siten, että ne ovat täysin sekoitettavissa keskenään.
14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että  
 25 ei-liuottimen määrä on 0,1-...100-kertainen, edullisesti noin 0,5-...10-kertainen, sopivimmin noin 0,7-...5-kertainen suhteessa liuottimen tai liuotinseoksen määrään, painon mukaan laskettuna.
15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ei-  
 30 liuotin lisätään sekoittaen tärkkelysjohdannaisen liuokseen pallomaisten pigmentti-partikkulien tuottamiseksi.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan pigmentti- tai täyteainetuote, joka sisältää pallomaisia pigmenttejä, joiden keskimääräinen partikkelikoko on noin 90 – 1000 nanometriä.

5 17. Patenttivaatimuksen 15 tai 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tarkkelysjohtannainen saostetaan liuoksesta kahdessa vaiheessa, jolloin vedellä tapahtuvan saostuksen ja sakan mahdollisen erotuksen jälkeen saostetaan nestefaasiin dispergoitunut hienoinen esim. ulossuolauksella.

10 18. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tarkkelysjohtannaisen liuos lisätään sekoittaen ei-liuottimeen korallimaisen, huokoisen pigmentti-tuotteen valmistamiseksi.

15 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan pigmentti- tai täyteainetuote, joka käsittää materiaalin, jonka partikkelikoko on noin 1 – 100 mikrometriä ja joka sisältää huokosia, joiden halkaisija on keskimäärin noin 100 – 500 nm.

20 20. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tarkkelysjohtannaista sisältävä liuos saatetaan kosketuksiin ei-liuottimeen kanssa turbulentsissa olosuhteissa.

25 21. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ei-liuottimeen määrä on liuottimeen tai liuotinseoksen mukaan yleensä 0,1-...100-kertainen, edullisesti noin 0,5-...10-kertainen, sopivimmin noin 0,7-...5-kertainen suhteessa liuottimeen tai liuotinseoksen määrään (painon mukaan laskettuna).

22. Tarkkelyspohjainen pigmentti- tai täyteainetuote, t u n n e t t u siitä, että  
 30 – se koostuu tarkkelysjohtannaisesta, ja  
 – se käsittää pallomaisia tarkkelysjohtannaisten partikkeleita, joiden keskimääräinen partikkelikoko on noin 90 – 1000 nanometriä.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen pigmentti- tai täyteainetuote, t u n n e t t u siitä, että sen ISO-vaaleus on ainakin 80.

24. Patenttivaatimuksen 22 tai 23 mukainen pigmentti- tai täyteainetuote, tunnettu siitä, että on valmistettu jollain patenttivaatimuksen 1 – 21 mukaisella menetelmällä.

- 5 25. Tärkkelyspohjainen pigmentti- tai täyteainetuote, tunnettu siitä, että
- se koostuu tärkkelysjohdannaisesta, ja
  - se käsittää nanohuokaisen, korallimaisen materiaalin, jonka partikkelikoko on noin 1 – 100 mikrometriä.

- 10 26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen pigmentti- tai täyteainetuote, tunnettu siitä, että on valmistettu jollain patenttivaatimuksen 1 – 21 mukaisella menetelmällä.

27. Jonkin patenttivaatimuksen 25 – 26 mukainen pigmentti- tai täyteainetuote, tunnettu siitä, että tärkkelysjohdannainen on tärkkelysesteri.

15

28. Patenttivaatimuksen 27 mukainen pigmentti- tai täyteainetuote, tunnettu siitä, että tärkkelysesteri on tärkkelyksen ja C<sub>14</sub>-alkaanihapon muodostama esteri, edullisesti tärkkelysasetti.

- 20 29. Patenttivaatimuksen 27 tai 28 mukainen pigmentti- tai täyteainetuote, tunnettu siitä, että tärkkelysesteri on transglykosyloitu tai hydroksialkyloitu.

30. Jonkin patenttivaatimuksen 22 – 29 mukaisen pigmentti- tai täyteainetuotteen käyttö paperin ja kartongin valmistuksessa, maaleissa, muoveissa, kumeissa sekä kosmetiikan

- 25 tuotteissa, hygieniatuotteissa ja/tai pesuaineissa.

(57) Tiivistelmä:

L 5

- Keksintö koskee kevyttä, biohajoavaa, orgaanista pigmenttiä ja täyteainetta sekä menetelmää sen valmistamiseksi. Keksinnön mukaan muodostetaan ensin tärkkelys-johdannaisista sisältävä liuos liuottamalla tämä sopivaan liuottimeen, liuos saatetaan kosketuksiin ei-liuottimeen kanssa tärkkelys-johdannaisen saostamiseksi liuottimesta, jolloin saadaan dispersio, joka sisältää tärkkelysjohdannaisesta koostuvan sakan sekä liuottimesta ja ei-liuottimesta muodostuvan nestefaasin, nestefaasista poistetaan liuotin ja sakka erotetaan ei-liuottimesta ja otetaan talteen. Keksinnöllä voidaan valmistaa sekä 100 – 300 nm pallomaisia partikkeleita sisältävä tuote, joka sopii pigmenttikäyttöön, että korallimainen, huokoinen tuote, joka etenkin soveltuu täyteaineeksi.

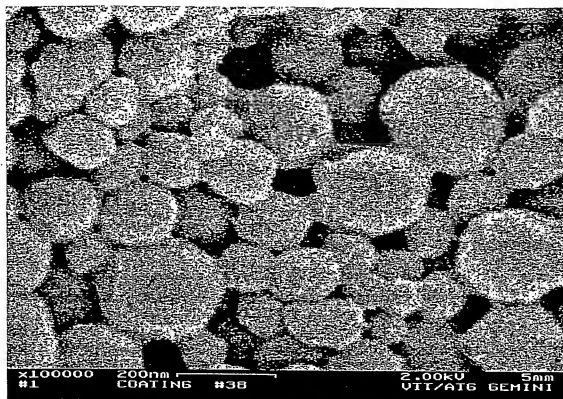


Fig. 1

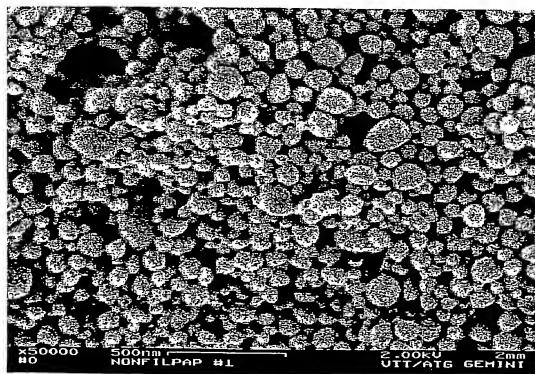
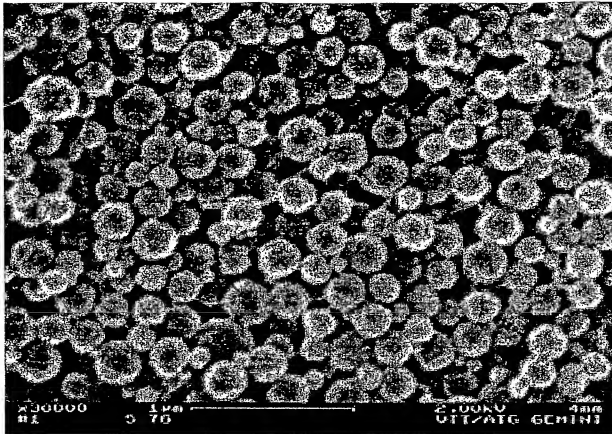
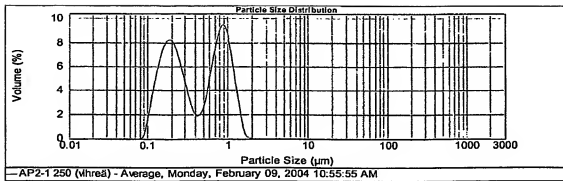


Fig. 2

**Fig. 3****Fig. 4**

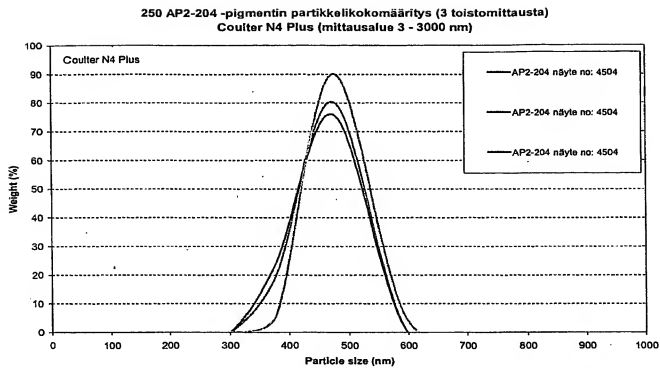


Fig. 5

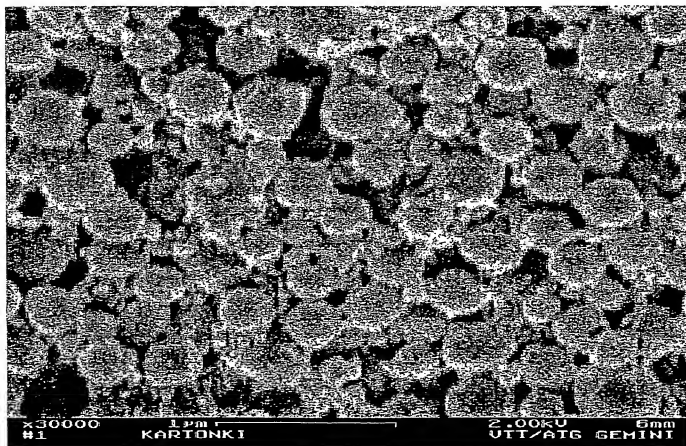


Fig. 6



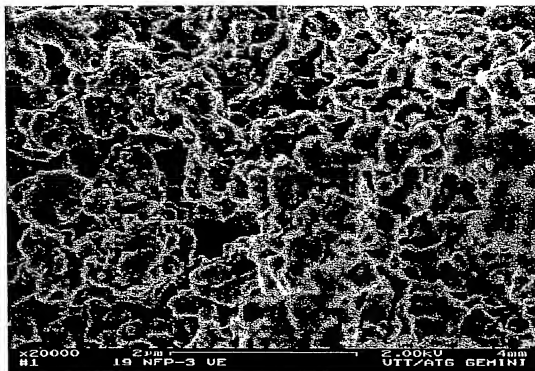


Fig. 7

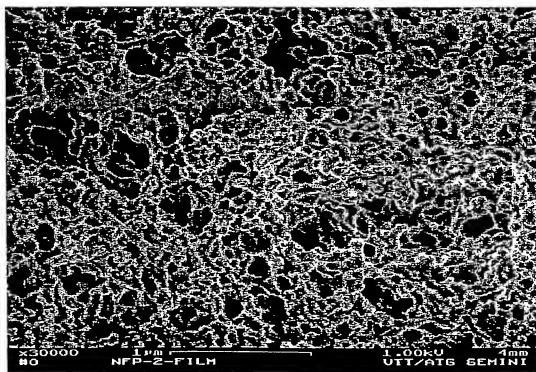


Fig. 8

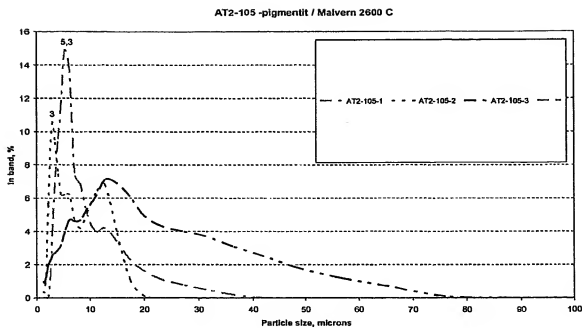


Fig. 9

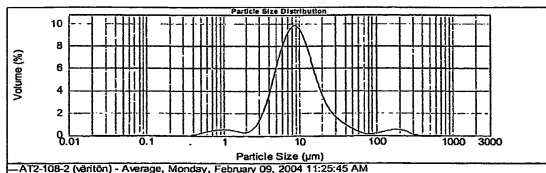
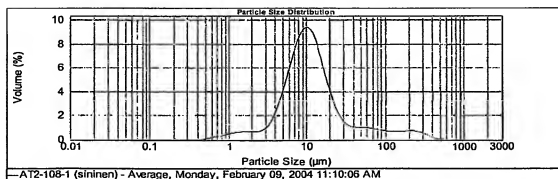


Fig. 10

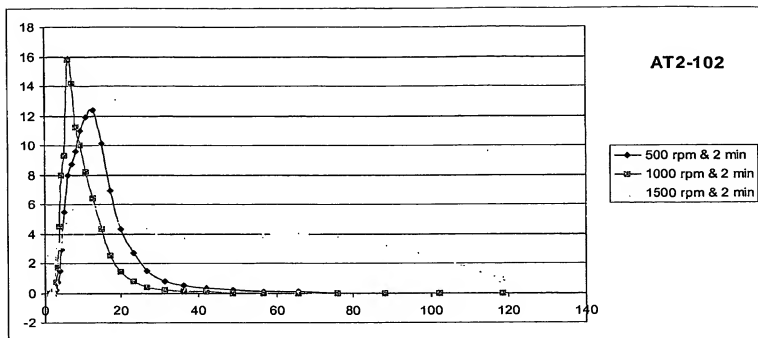


Fig. 11

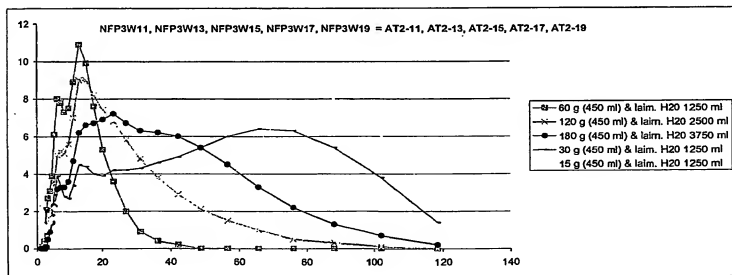


Fig. 12

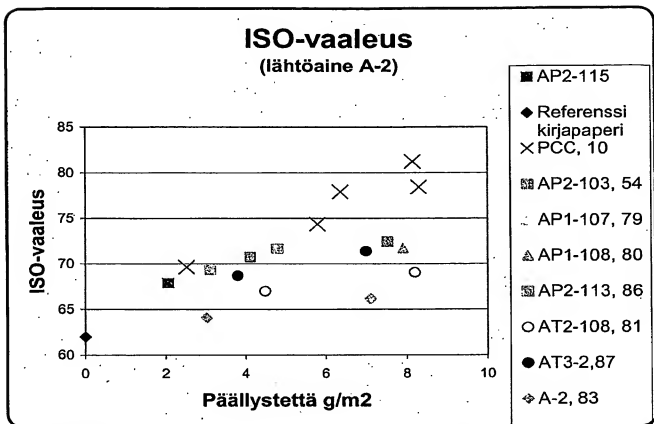


Fig. 13

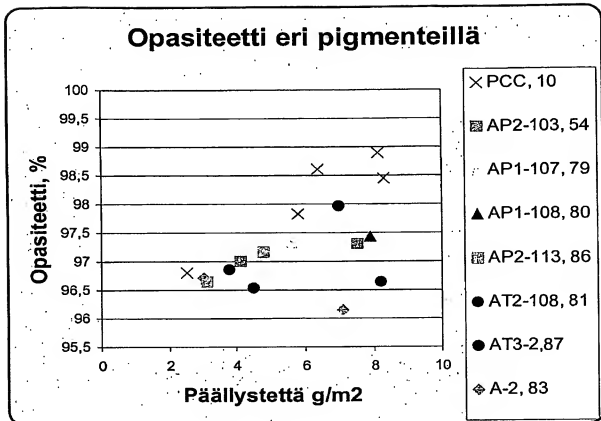


Fig. 14

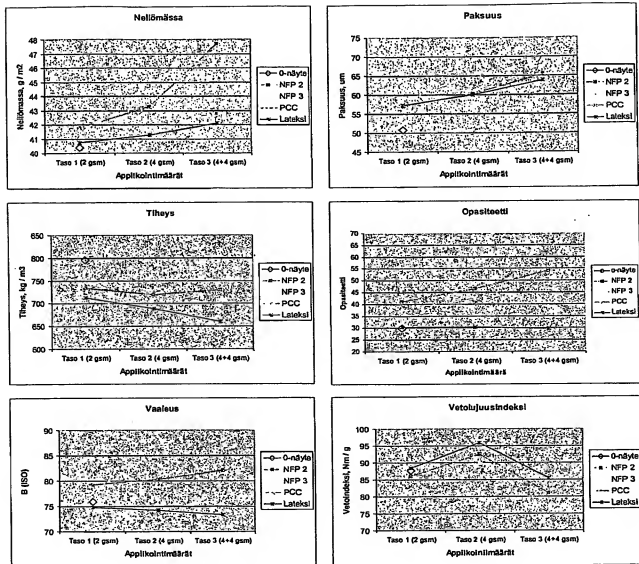


Fig. 15a

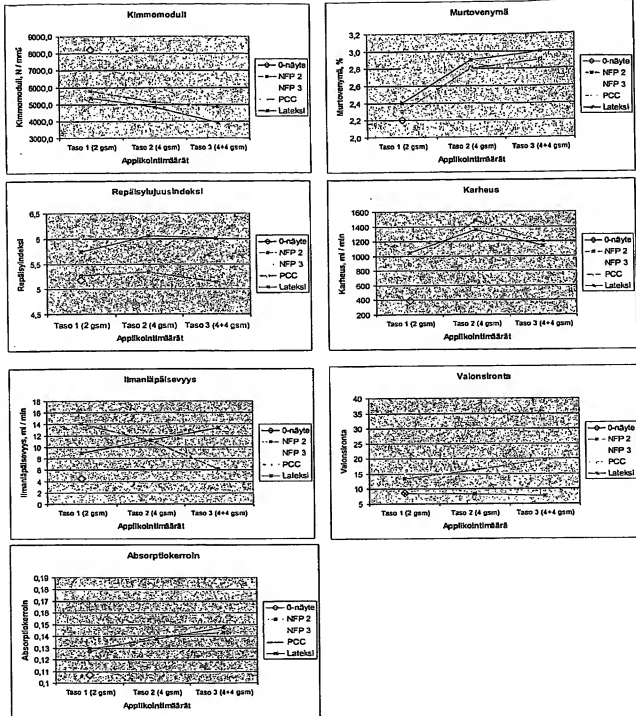


Fig. 15b

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FI04/000575

International filing date: 01 October 2004 (01.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FI  
Number: 20040741  
Filing date: 31 May 2004 (31.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 December 2004 (20.12.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**